

(19)



Europäisches Patentamt  
European Patent Office  
Office européen des brevets

(11) Veröffentlichungsnummer:

**0 336 216**  
**A1**

(12)

# EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

(21) Anmeldenummer: 89105112.0

(51) Int. Cl. 4: C07C 53/12, C07C 51/54

(22) Anmeldetag: 22.03.89

(30) Priorität: 02.04.88 DE 3811343

(43) Veröffentlichungstag der Anmeldung:  
11.10.89 Patentblatt 89/41(84) Benannte Vertragsstaaten:  
AT BE CH DE FR GB IT LI NL(71) Anmelder: HOECHST AKTIENGESELLSCHAFT  
Postfach 80 03 20  
D-6230 Frankfurt am Main 80(DE)(72) Erfinder: Luft, Gerhard, Prof. Dr.  
Ludwigstrasse 141a  
D-6109 Mühlital(DE)  
Erfinder: Trabold, Peter, Dr.  
Ahornweg 19a  
D-6110 Dieburg(DE)

(54) Verfahren zur Herstellung von Monocarbonsäureanhydriden.

(57) Beim Verfahren zur Herstellung von Monocarbonsäureanhydriden der allgemeinen Formel  $(RCO)_2O$  erfolgt die Umsetzung eines Carbonsäureesters oder Diälkylethers der allgemeinen Formeln  $RCOOR$  bzw.  $ROR$ , wobei R jeweils denselben Alkylrest mit 1-4 C-Atomen bedeutet; mit Kohlenmonoxid in der Gasphase in Gegenwart eines Trägerkatalysators. Die Umsetzung geschieht mit Brom oder Jod oder deren Verbindungen als Reaktionspromotor. Im Katalysator trägt das Trägermaterial eine Edelmetall-Chelatverbindung, die aus einer Edelmetallverbindung aus der Gruppe VIII des Periodensystems und einem Chelator mit Organostickstoff-, Organophosphor-, Organoarsen-, Organoschwefel- oder Mercaptogruppen, der in seinem Grundkörper mit Alkyl-, Aryl- oder Aralkylgruppen substituiert ist, gebildet wird. Die Reaktion erfolgt bei Temperaturen von 130 bis 400 °C und Drucken von 1 bis 150 bar.

EP 0 336 216 A1

Xerox Copy Centre

Best Available Copy

## Verfahren zur Herstellung von Monocarbonsäureanhydriden

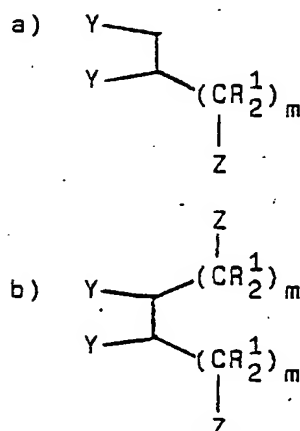
Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von Monocarbonsäureanhydriden der allgemeinen Formel  $(\text{RCO})_2\text{O}$  durch Umsetzung eines Carbonsäureesters oder Dialkylethers der allgemeinen Formeln  $\text{RCOOR}$  bzw.  $\text{ROR}$ , wobei R jeweils denselben Alkylrest mit 1-4 C-Atomen bedeutet, mit Kohlenmonoxid in der Gasphase in Gegenwart von Jod oder Brom oder deren Verbindungen als Reaktionspromotor sowie in Gegenwart eines Trägerkatalysators bei Temperaturen von 130 bis 400 °C und Drücken von 1 - 150 bar, wobei im Trägerkatalysator das Trägermaterial eine Edelmetall-Chelatverbindung trägt, die aus einer Edelmetallverbindung aus der Gruppe VIII des Periodensystems und einem Chelator mit Organostickstoff-, Organophosphor-, Organoarsen-, Organoschwefel- oder Mercaptogruppen gebildet ist.

Ein derartiges, in der Gasphase mit einem Trägerkatalysator arbeitendes Verfahren ist bereits aus der DE-OS 35 11 050 bekannt, welche die bei den Flüssigphaseverfahren auftretenden Nachteile, z.B. die schwierige Abtrennung und Rückführung von suspendiertem und teilweise gelöstem Katalysator und ggf. Promotor, vermeidet.

Es ist Aufgabe der vorliegenden Erfindung, den Chelator so zu modifizieren, daß sich Standzeit (Aktivitätsdauer) und Selektivität des Trägerkatalysators bei gleichem Trägermaterial deutlich verbessern.

Im einzelnen ist das Verfahren der Erfindung dadurch gekennzeichnet, daß

1. der Chelator in seinem Grundkörper mit Alkyl-, Aryl- oder Aralkylgruppen substituiert ist und eine der folgenden Strukturformeln aufweist:



wobei Y =  $-\text{NR}_2^1$ , ein stickstoffhaltiger Arylrest,  $-\text{PR}_2^1$ ,  $-\text{AsR}_2^1$ ,  $-\text{SR}^2$  oder  $-\text{SH}$ ;

Z = -H, Aryl, Phenyl (ggf. ortho-, meta- oder parasubstituiert)

$\text{R}^1$  = -H,  $\text{C}_1$  bis  $\text{C}_3$ -Alkyl;

$\text{R}_2$  =  $\text{C}_1$  bis  $\text{C}_6$ -Alkyl,  $\text{C}_5$  oder  $\text{C}_6$ -Cycloalkyl,  $-\text{C}_6\text{H}_5$  oder  $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2-$ , die ggf. mit Halogen-, Methoxy-, Ethoxy- oder  $\text{C}_1$  bis  $\text{C}_3$ -Alkylgruppen substituiert sind;

m = 2 - 6, vorzugsweise 2 - 4.

Darüberhinaus kann das Verfahren der Erfindung wahlweise und bevorzugt dadurch gekennzeichnet sein, daß

2. im Trägerkatalysator das Trägermaterial zusätzlich eine Nichtedelmetall-Chelatverbindung trägt, die aus einer Nichtedelmetallverbindung aus der 6. oder 8. Nebengruppe des Periodensystems der Elemente und einem Chelator nach Punkt 1 gebildet ist.

3. der Trägerkatalysator zusätzlich Nichtedelmetallverbindungen aus der 1. bis 3. Hauptgruppe oder der 4. bis 6. oder der 8. Nebengruppe des Periodensystems der Elemente als Promotoren enthält.

4. der Trägerkatalysator ein anorganisches oxidisches Trägermaterial oder einen Aktivkohleträger enthält.

5. der Trägerkatalysator zusammen 0.01 bis 50 Gew%, vorzugsweise 0.1 bis 20 Gew%, Chelatverbindungen und ggf. Nichtedelmetallverbindungen enthält.

6. der Trägerkatalysator in einer Korngröße von 1 bis 20 mm eingesetzt wird.

Als Katalysatorträger kommen bevorzugt anorganische Oxide, wie z.B.  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{MgO}$ ,  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{La}_2\text{O}_3$ ,  $\text{ZrO}_2$ , Zeolith, Ton,  $\text{NiO}$ ,  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ ,  $\text{WO}_3$  oder entsprechende Mischoxide, aber auch Aktivkohle in Frage, welche BET-Oberflächen von 1 - 1000  $\text{m}^2/\text{g}$ , vorzugsweise 30 - 400  $\text{m}^2/\text{g}$ , haben.

Ebenso wie gemäß DE-Offenlegungsschrift 35 11 050 sind die Promotoren der 5. oder 6. Hauptgruppe in den erfindungsgemäß eingesetzten Chelatoren bzw. Chelatliganden chemisch gebunden. Sie bilden selbst eine funktionelle Gruppe, die die Edelmetallverbindungen aus der Gruppe VIII und ggf. Nichtedelmetallverbindungen aus der 6. oder 8. Nebengruppe chelatisieren. Es ist ein Vorteil, daß die zur Steigerung der Aktivität und der Selektivität der Trägerkatalysatoren notwendigen Promotoren aus der 5. oder 6. Hauptgruppe des Periodensystems der Elemente eine funktionelle Gruppe Y in den Chelatoren bilden und somit fixiert sind, weil dadurch eine Abtrennung und Rückführung dieser z.B. Organostickstoff- oder Organophosphorpromotoren entfällt.

Das Verfahren der Erfindung zur Herstellung von Monocarbonsäureanhydriden weist gegenüber dem Verfahren der DE-OS 35 11 050 höhere Selektivitäten und besonders bei Langzeitbelastung höhere Standzeiten des Trägerkatalysators auf.

Ein weiterer Vorteil des Verfahrens der Erfindung ist darin zu sehen, daß die auf dem Trägermaterial aufgetragenen modifizierten Edelmetall-Chelatverbindungen und ggf. Nichtedelmetall-Chelatverbindungen noch höhere Schmelzpunkte (240 - 270 °C) als die in der DE-OS 35 11 050 beschriebenen Komplexe besitzen, was zu einer höheren thermischen Stabilität der Katalysatoren bzw. zu einer Erhöhung des Anwendungsbereiches von 20 bis 50 °C führt.

Das Verfahren der Erfindung dient insbesondere zur Herstellung von Essigsäureanhydrid aus Methylacetat oder Dimethylether in Gegenwart von Methyljodid oder Methylbromid als Reaktionspromotor. Als Reaktionspromotor kann auch HI, HBr oder allgemein RI oder RBr eingesetzt werden, wobei R einen Alkylrest mit 1 - 4 C-Atomen darstellt.

Die Trägermaterialien wurden bereits genannt; als Mischoxide kommen z.B.  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ , -  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{WO}_3$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{MgO}$  -  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{SiO}_2$  -  $\text{Al}_2\text{O}_3$  oder  $\text{ZrO}_2$  -  $\text{Al}_2\text{O}_3$  in Frage. Der Trägerkatalysator enthält bevorzugt 0.05 bis 5 Gew% Edelmetall.

Als Edelmetallverbindungen können bei der Herstellung des Trägerkatalysators z.B. folgende Verbindungen eingesetzt werden:

Rhodium:

$\text{RhCl}_3$ ,  $\text{RhCl}_3 \cdot 3 \text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{RhBr}_3$ ,  $\text{RhI}_3$ ,  $\text{Rh}(\text{NO}_3)_3$ ,  $\text{Rh}_2(\text{CO})_4\text{Cl}_2$ ,  $\text{Rh}_2(\text{CO})_4\text{Br}_2$ ,  $\text{Rh}(\text{CO})_4\text{I}_2$ ,  $[\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3]_3\text{RhCl}$ ,  $[\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3]_2\text{Rh}(\text{CO})\text{Cl}$ ,  $\text{Rh}_5(\text{CO})_{16}$ ,  $\text{Rh}_4(\text{CO})_{12}$ ,  $\text{Rh}_2(\text{O}_2\text{CCH}_3)_4$ ,  $[\text{RhCl}(\text{C}_8\text{H}_{12})]_2$ ;

Iridium:

$\text{IrCl}_3$ ,  $[\text{Ir}(\text{CO})_3\text{Cl}]_2$ ,  $[\text{Ir}(\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3)_2(\text{CO})\text{Cl}]$ ,  $\text{Ir}_4(\text{CO})_{12}$ ,  $[\text{IrCl}(\text{C}_8\text{H}_{12})]_2$ ,  $\text{Cl}(\text{CO})_2\text{Irpyr}$  (pyr =  $\text{C}_6\text{H}_5\text{N}$ );

Palladium:

$\text{PdCl}_2$ ,  $\text{PdBr}_2$ ,  $\text{PdI}_2$ ,  $(\text{CH}_3\text{CO}_2)_2\text{Pd}[\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3]_2$ ,  $\text{PdCl}_2[\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3]_2$ ,  $\text{Pd}(\text{O}_2\text{CCH}_3)_2$ ,  $\text{PdCl}_2(\text{C}_8\text{H}_{12})$ ,  $(\text{C}_6\text{H}_5\text{CN})_2\text{PdCl}_2$ ;

Ruthenium:

$\text{RuCl}_3$ ,  $\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}$ ,  $\text{RuCl}_2[\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3]_3$ ,  $\text{RuCl}_2(\text{CO})_2[\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3]_2$ ,  $[\text{RuCl}_2(\text{CO})_3]_2$ .

Als Nichtedelmetallverbindungen aus der 6. oder 8. Nebengruppe, insbesondere Cr, Ni, aber auch W, Fe, Co, die ebenfalls mit den Chelatoren reagieren, kommen z.B. ferner in Frage:

Chrom:

$\text{Cr}(\text{CO})_6$ ,  $\text{CrCl}_3$ ,  $\text{C}_7\text{H}_8\text{Cr}(\text{CO})_3$ .

Nickel:

$\text{Ni}(\text{CO})_4$ ,  $[\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3]_2\text{Ni}(\text{CO})_2$ ,  $\text{NiCl}_2$ ,  $\text{Ni}(\text{C}_8\text{H}_{12})_2$ .

Als Nichtedelmetallverbindungen aus der 1. bis 3. Hauptgruppe oder der 4. bis 6. oder der 8. Nebengruppe des Periodensystems, vorzugsweise des Li, Na, Mg, Ca, Al, Ti, Zr, V, Cr, W, Fe, Co, Ni, können z.B. Hydroxide, Carbonate, Carbonyle, Hydride, Halogenide und andere Salze eingesetzt werden.

Diese Verbindungen unedler Metalle können zusätzlich, z.B. als Lösung durch Imprägnierung, auf den Katalysatorträger aufgebracht werden.

Zur Herstellung des erfindungsgemäß eingesetzten Trägerkatalysators muß zuerst der Chelator mit den funktionellen Gruppen Y bereitgestellt werden. Dieser kann nach oder in Analogie zu Literaturangaben dargestellt werden. Im allgemeinen wird dann eine der genannten Edelmetallverbindungen aus der Gruppe VIII und ggf. eine der genannten Nichtedelmetallverbindungen aus der 6. oder 8. Nebengruppe in Lösung mit dem Chelator in Verbindung gebracht, wobei Chelatverbindungen entstehen, deren Schmelzpunkte über der Temperatur der Carbonylierungsreaktion zur Herstellung von Monocarbonsäureanhydriden liegen.

Anschließend erfolgt die Imprägnierung des Trägermaterials mit den gelösten Chelatverbindungen zum

fertigen Trägerkatalysator. Die Lösemittel für die Chelatverbindungen können polar oder unpolar sein, z.B. Dichlormethan, Chloroform, Methanol, Benzol, Toluol oder Xylol, worin das Trägermaterial suspendiert wird. Alle weiteren Einzelheiten zu Synthesen ergeben sich aus der Beschreibung der Katalysatorherstellung.

Das Mengenverhältnis von Carbonsäureester bzw. Dialkylether und Jod(verbindung) oder Brom(verbindung) in der Reaktionszone kann innerhalb weiter Grenzen schwanken. Im allgemeinen beträgt die Menge des Carbonsäureesters und/oder Dialkylethers 1 bis 500 mol, vorzugsweise 1 bis 100 mol, je 1 mol Jod(verbindung) oder Brom(verbindung). Die Temperatur der Reaktionszone wird so gewählt, daß das Reaktionsgemisch bei jedem beliebigen Umsatz gasförmig vorliegt. Bevorzugt wird die Temperatur zwischen 150 und 250 °C gewählt. Der bevorzugte Druck liegt zwischen 5 und 30 bar.

Die Verweilzeit des Reaktionsgemisches am festen Trägerkatalysator beträgt 1 bis 1000 s, bevorzugt 1 bis 180 s. Die Umsetzung kann in einem senkrecht angeordneten und mit Trägerkatalysator gefüllten Strömungsrohr oder auch in einem Rühr- oder Schüttelautoklaven erfolgen, der den Trägerkatalysator enthält. Man führt die Carbonylierung im allgemeinen unter wasserfreien Bedingungen durch, doch sind geringe Wassermengen, wie sie in den handelsüblichen Ausgangsstoffen vorkommen, zulässig, sollten aber 1 mol%, berechnet auf die Ausgangsstoffe, nicht übersteigen. Auch wird die Carbonylierung durch geringe Mengen Methanol in den Ausgangsstoffen nicht beeinträchtigt. Ebensowenig stört Wasserstoff, der in kleinen Mengen im handelsüblichen Kohlenmonoxid vorhanden sein kann.

Das aus der Carbonylierungszone abströmende Reaktionsgemisch ist gasförmig und enthält Kohlenmonoxid, Methyljodid, Essigsäureanhydrid, nichtumgesetztes Methylacetat oder Dimethylether und ggf. sehr geringe Mengen Essigsäure.

Das gasförmige Reaktionsgemisch wird abgekühlt, Essigsäureanhydrid und ggf. Essigsäure auskondensiert und die nicht kondensierten Stoffe wie CO, Methyljodid, Methylacetat oder Dimethylether in die Reaktionszone zurückgeführt. Die umgesetzten Anteile von Ester oder Ether sowie CO werden fortlaufend ersetzt.

Die einfache Abtrennung der Anhydride durch Kühlung des abströmenden Reaktionsgemisches und Rückführung der nicht kondensierbaren Gase stellt, wie beim Verfahren der DE-OS 35 11 050, einen wesentlichen Vorteil dar, da dies ohne komplizierte Trennoperationen erfolgen kann. Der Trägerkatalysator wird nicht verunreinigt und verbleibt in der Reaktionszone, was den gesamten Verfahrensablauf bedeutend vereinfacht.

## Beispiele

### Rührautoklavversuche

Man verwendet einen 0.25 Liter fassenden Rührautoklaven aus korrosionsfreiem Edelstahl (Hastelloy C) mit den erforderlichen Zu- und Ableitungen, der einen drehbaren Katalysatorkorb enthält.

Die Carbonsäureester oder Dialkylether werden gasförmig in Gegenwart des bewegten, festen Trägerkatalysators mit CO-Gas umgesetzt. Der Trägerkatalysator befindet sich in dem drehbaren Katalysatorkorb, der gleichzeitig für die Durchmischung der Gase sorgt.

Der Autoklav wird mit 2.5 ml eines flüssigen Gemisches aus 20 Volumenteilen Methyljodid und 80 Volumenteilen Ester oder Ether beschickt und auf Reaktionstemperatur aufgeheizt. Die Carbonylierung wird durch Aufpressen von Kohlenmonoxid eingeleitet. Der CO-Druck wird durch regelmäßiges Nachdrücken konstant gehalten.

Die Einzelheiten der Versuchsdurchführungen ergeben sich aus den Beispielen.

### Beispiel 1

2 ml (1.86 g) Essigsäuremethylester, 0.5 ml (1.14 g) Methyljodid und 6.46 g Katalysator Nr. 1 werden im Autoklaven mit Kohlenmonoxid bei 15 bar CO-Druck und 180 °C umgesetzt. Nach 1 h Reaktionszeit ergibt sich eine Katalysatorleistung von 23 g  $\text{Ac}_2\text{O/g}_{\text{RN}} \cdot \text{h}$ , bei einer Selektivität von 98 %.

### Beispiel 2

2 ml (1.86 g) Essigsäuremethylester, 0.5 ml (1.14 g) Methyljodid und 6.77 g Katalysator Nr. 2 werden im Autoklaven mit Kohlenmonoxid bei 15 bar CO-Druck und 180 °C umgesetzt. Nach 1 h Reaktionszeit

ergibt sich eine Katalysatorleistung von 22 g  $\text{Ac}_2\text{O/g}_{\text{Rh}}$  · h, bei einer Selektivität von 98 %.

### Beispiel 3

2 ml (1.86 g) Essigsäuremethylester, 0.5 ml (1.14 g) Methyljodid und 7.98 g Katalysator Nr. 3 werden im Autoklaven mit Kohlenmonoxid bei 15 bar CO-Druck und 180 °C umgesetzt. Nach 1 h Reaktionszeit ergibt sich eine Katalysatorleistung von 28 g  $\text{Ac}_2\text{O/g}_{\text{Rh}}$  · h, bei einer Selektivität von 96 %.

### Beispiel 4

2 ml (1.86 g) Essigsäuremethylester, 0.5 ml (1.14 g) Methyljodid und 5.04 g Katalysator Nr. 4 werden im Autoklaven mit Kohlenmonoxid bei 15 bar CO-Druck und 180 °C umgesetzt. Nach 1 h Reaktionszeit ergibt sich eine Katalysatorleistung von 44 g  $\text{Ac}_2\text{O/g}_{\text{Rh}}$  · h, bei einer Selektivität von 97 %.

### Beispiel 5

Ein Stahlrohr von 20 mm Durchmesser und 400 mm Länge wird als Strömungsrohr senkrecht angeordnet und mit 52.8 g Katalysator Nr. 1 gefüllt. Bei einem Druck von 12 bar und einer Temperatur von 180 °C werden stündlich 8 NI CO (NI = Liter, gemessen bei 1.013 bar und 0 °C), sowie ein verdampftes Gemisch (12.9 ml Flüssigkeit) aus Methyljodid und Methylacetat (Molverhältnis 1 : 4) durch das Strömungsrohr geleitet.

Das abströmende Reaktionsgemisch wird gaschromatographisch on-line analysiert. Hierbei ergibt sich eine Raum-Zeit-Ausbeute von 15.4 g  $\text{Ac}_2\text{O/g}_{\text{Rh}}$  · h, bei einer Selektivität von 99 %. Unter diesen Reaktionsbedingungen wurde die Carbonylierung 280 Stunden durchgeführt, wobei der eingesetzte Trägerkatalysator keinen Aktivitätsverlust zeigte.

### Beispiel 6

Ein Stahlrohr von 20 mm Durchmesser und 400 mm Länge wird als Strömungsrohr senkrecht angeordnet und mit 51.0 g Katalysator Nr. 2 gefüllt. Bei einem Druck von 12 bar und einer Temperatur von 180 °C werden stündlich 8 NI CO (NI = Liter, gemessen bei 1.013 bar und 0 °C), sowie ein verdampftes Gemisch (13.5 ml Flüssigkeit) aus Methyljodid und Methylacetat (Molverhältnis 1 : 4) durch das Strömungsrohr geleitet.

Das abströmende Reaktionsgemisch wird gaschromatographisch on-line analysiert. Hierbei ergibt sich eine Raum-Zeit-Ausbeute von 14.3 g  $\text{Ac}_2\text{O/g}_{\text{Rh}}$  · h, bei einer Selektivität von 99 %.

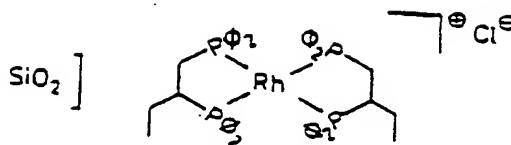
Unter diesen Reaktionsbedingungen wurde die Carbonylierung 280 Stunden durchgeführt, wobei der eingesetzte Trägerkatalysator keinen Aktivitätsverlust zeigte.

### Beschreibung der Katalysatorherstellung

In allen Fällen wurden die Katalysatorträger zur Aktivierung zuvor bei 200 °C und 0.1 mbar 10 h getrocknet. Nach Aufbringen der Metallkomponente erhitze man die Katalysatoren 8 h mit Chlortrimethylsilan zum Sieden und trocknete anschließend bei 0.1 mbar und 100 °C. Sämtliche Synthesen wurden in Argonatmosphäre unter Ausschluß von Luftsauerstoff und Wasser ausgeführt. Alle verwendeten Lösemittel wurden zuvor über Molekularsieb 4 A oder wenn möglich mit Benzophenonnatrium getrocknet.

Das in den nachfolgenden Formeln gebrauchte Symbol "Ø" steht für den Phenylrest ( $\text{C}_6\text{H}_5$ ).

## Katalysator Nr. 1



65.4 g aktivierte Siliciumdioxidpellets 1/8" x 1/8" (95 % SiO<sub>2</sub>) mit einer inneren Oberfläche nach BET von 68 m<sup>2</sup>/g und einem Porenvolumen von 0.43 ml/g wurden mit 150 ml einer Lösung aus 629 mg des Komplexes 4 in Dichlormethan versetzt. Die gelbe Suspension wurde 15 h auf Rückflußtemperatur erhitzt, wobei sich das Lösemittel vollständig entfärbte. Nach Abziehen des Dichlormethans unter reduziertem Druck wurde der Katalysator bei 0.1 mbar und 150 °C 6 h getrocknet.

Charakterisierung: Gelbe Pellets  
Rh-Gehalt: 0.1 Gew%

## Syntheseweg des Rhodiumkomplexes 4

## 1,2-Dichlorbutan (2):

2 kann durch Umsetzung von 1-Buten (1) mit Chlor bei 0 °C in Dichlormethan in fast quantitativer Ausbeute erhalten werden.

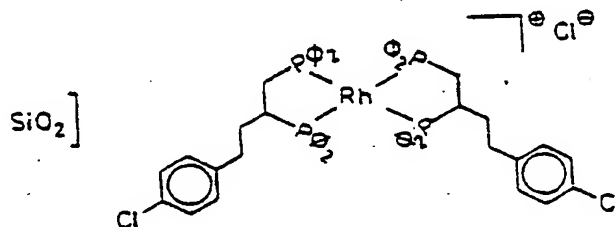
## 1,2-Bis-(diphenylphosphino)butan (3):

3 wird durch Umsetzung doppeltmolarer Menge Natriumdiphenylphosphid in Dioxan mit 2, gelöst in Tetrahydrofuran, bei Raumtemperatur synthetisiert [analog 1,2-Bis(diphenylphosphino)ethan; siehe K. Issleib und D.-W. Müller, Chem. Ber. 92, 3175 (1959)]. Ausbeute 78 %.

## [1,2-Bis(diphenylphosphino)butan]rhodium(I)-chlorid (4):

Eine Lösung von 4 mmol 3 in Benzol wird unter Rühren zu einer Lösung von 1 mmol Dichlortetracarbonylrhodium in Benzol getropft, wobei der Komplex 4 analysenrein ausfällt. Ausbeute 94 %. Vgl. Synthese von [1,2-Bis(diphenylphosphino)ethan]rhodium(I)-chlorid: A. Sacco et al., J. Chem. Soc. (London), 3274 (1964).

## Katalysator Nr. 2



68.3 g aktivierte Siliciumdioxidpellets 1/8" x 1/8" (95 % SiO<sub>2</sub>) mit einer inneren Oberfläche nach BET von 68 m<sup>2</sup>/g und einem Porenvolumen von 0.43 ml/g wurden mit 150 ml einer Lösung aus 723 mg des

Komplexes 8 in Dichlormethan versetzt. Die gelbe Suspension wurde 15 h auf Rückflußtemperatur erhitzt, wobei sich das Lösemittel vollständig entfärbte. Nach Abziehen des Dichlormethans unter reduziertem Druck wurde der Katalysator bei 0.1 mbar und 150 °C 6 h getrocknet.

Charakterisierung: Gelbe Pellets

5 Rh-Gehalt: 0.09 Gew%

#### Syntheseweg des Rhodiumkomplexes 8

##### 10 1,2-Dichlor-4-(4-chlorphenyl)butan (6):

6 kann durch Umsetzung von 4-(4-Chlorphenyl)buten (5) mit Chlor bei 0 °C in Dichlormethan synthetisiert werden. Ausbeute 93 %.

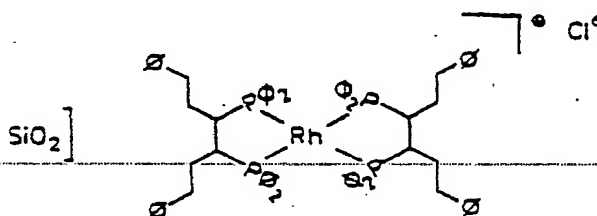
##### 15 1,2-Bis(diphenylphosphino)-4-(4-chlorphenyl)-butan (7):

7 wird durch Umsetzung doppeltmolarer Menge Natriumdiphenylphosphid in Dioxan mit 6, gelöst in 20 Tetrahydrofuran, bei Raumtemperatur mit 82 % Ausbeute synthetisiert [analog 1,2-Bis(diphenylphosphino)ethan; siehe K. Issleib und D.-W. Müller, Chem. Ber. 92, 3175 (1959)].

##### 25 [1,2-Bis(diphenylphosphino)-4-(4-chlorphenyl)butan]-rhodium(I)-chlorid (8):

Eine Lösung von 4 mmol 7 in Benzol wird unter Rühren zu einer Lösung von 1 mmol Dichlortetracarbonyldirrhodium in Benzol getropft, wobei der Komplex 8 analysenrein ausfällt. Ausbeute 96 %. Vgl. Synthese von [1,2-Bis(diphenylphosphino)ethan] rhodium(I)-chlorid; A. Sacco et al., J. Chem. Soc. (London), 3274 (1964).

#### 30 Katalysator Nr. 3



45 12. 8 g aktivierte Siliciumdioxidpellets 1/8" x 1/8" (95 % SiO<sub>2</sub>) mit einer inneren Oberfläche nach BET von 68 m<sup>2</sup>/g und einem Porenvolumen von 0.43 ml/g wurden mit 50 ml einer Lösung aus 134.6 mg des Komplexes 12 in Dichlormethan versetzt. Die gelbe Suspension wurde 15 h auf Rückflußtemperatur erhitzt, wobei sich das Lösemittel vollständig entfärbte. Nach Abziehen des Dichlormethans unter reduziertem Druck wurde der Katalysator bei 0.1 mbar und 150 °C 6 h getrocknet.

Charakterisierung: Gelbe Pellets

50 Rh-Gehalt: 0.08 Gew%

#### Syntheseweg des Rhodiumkomplexes 12

##### 55 1,6-Diphenylhex-3-en (9):

Das Alken 9 wurde durch Umsetzung von Dihydrozimtaldehyd mit 3-Phenylpropyltriphenylphosphoni-

umbromid in 64 %iger Ausbeute synthetisiert [Wittigreaktion; siehe Organikum, 15. Aufl., S. 494, VEB Deutscher Verlag der Wissenschaften, Berlin 1977].

5 3,4-Dichlor-1,6-diphenylhexan (10):

10 kann durch Umsetzung von 9 mit Chlor bei 0 ° C in Dichlormethan synthetisiert werden. Ausbeute 96 %.

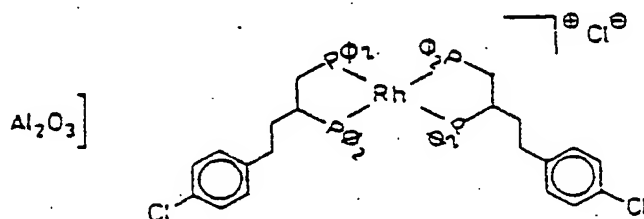
10 3,4-Bis(diphenylphosphino)-1,6-diphenylhexan (11):

11 wird durch Umsetzung doppeltmolarer Menge Natriumdiphenylphosphid in Dioxan mit 10, gelöst in Tetrahydrofuran, bei Raumtemperatur mit 74 % Ausbeute synthetisiert [analog 1,2-Bis(diphenylphosphino)ethan; siehe K. Issleib und D.-W. Müller, Chem. Ber. 92, 3175 (1959)].

[3,4-Bis-(diphenylphosphino)-1,6-diphenylhexan]-rhodium(I)-chlorid (12):

20 Eine Lösung von 4 mmol 11 in Benzol wird unter Rühren zu einer Lösung von 1 mmol Dichlorotetracarbonylrhodium in Benzol getropft, wobei der Komplex 12 ausfällt. Ausbeute 97 %. Vgl. Synthese von [1,2-Bis(diphenylphosphino)ethan] rhodium(I)-chlorid; A. Saccò et al., J. Chem. Soc. (London) 3274 (1964).

25 Katalysator Nr. 4



40 10.0 g aktivierte Aluminiumoxidkugeln (99 %  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) mit einem Durchmesser von 3 mm, einer inneren Oberfläche nach BET von 125  $\text{m}^2/\text{g}$  und einem Porenvolumen von 0.9  $\text{ml/g}$  wurden mit 50 ml einer Lösung aus 117.6 mg des Rhodiumkomplexes 8 in Dichlormethan versetzt. Die gelbe Suspension wurde 15 h auf Rückflußtemperatur erhitzt, wobei sich das Lösemittel vollständig entfärbte. Nach Abziehen des Dichlormethans unter reduziertem Druck wurde der Katalysator bei 0.1 mbar und 150 ° C 6 h getrocknet.

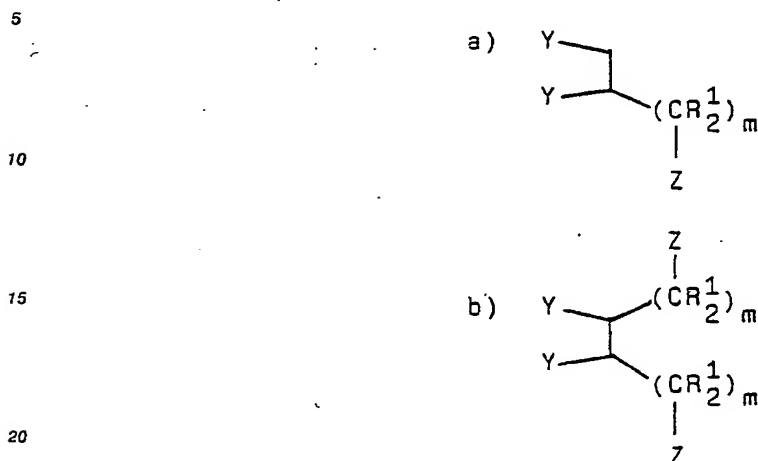
Charakterisierung: Gelbe Kugeln  
Rh-Gehalt: 0.1 Gew%

Ansprüche

50 1. Verfahren zur Herstellung von Monocarbonsäureanhydriden der allgemeinen Formel  $(\text{RCO})_2\text{O}$  durch Umsetzung eines Carbonsäureesters oder Dialkylethers der allgemeinen Formeln  $\text{RCOOR}$  bzw.  $\text{ROR}$ , wobei R jeweils denselben Alkylrest mit 1-4 C-Atomen bedeutet, mit Kohlenmonoxid in der Gasphase in Gegenwart von Jod oder Brom oder deren Verbindungen als Reaktionspromotor sowie in Gegenwart eines Trägerkatalysators bei Temperaturen von 130 bis 400 ° C und Drücken von 1 - 150 bar, wobei im  
55 Trägerkatalysator das Trägermaterial eine Edelmetall-Chelatverbindung trägt, die aus einer Edelmetallverbindung aus der Gruppe VIII des Periodensystems und einem Chelator mit Organostickstoff,



Organophosphor-, Organoarsen-, Organoschwefel- oder Mercaptogruppen gebildet ist, dadurch gekennzeichnet, daß der Chelator in seinem Grundkörper mit Alkyl-, Aryl- oder Aralkylgruppen substituiert ist und eine der folgenden Strukturformeln aufweist:



wobei Y =  $-NR_2^2$  ein stickstoffhaltiger Arylrest,  $-PR_2^2$ ,  $-AsR_2^2$   $-SR^2$  oder  $-SH$ ;

25 Z = -H, Aryl, Phenyl (ggf. ortho-, meta- oder parasubstituiert)

$R^1$  = -H,  $C_1$  bis  $C_3$ -Alkyl;

$R^2$  =  $C_1$  bis  $C_6$ -Alkyl,  $C_5$  oder  $C_6$ -Cycloalkyl,  $-C_6H_5$  oder  $C_6H_5CH_2-$ , die ggf. mit Halogen-, Methoxy-, Ethoxy- oder  $C_1$  bis  $C_3$ -Alkylgruppen substituiert sind;

m. = 2 - 6, vorzugsweise 2 - 4.

30 2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß im Trägerkatalysator das Trägermaterial zusätzlich eine Nichtedelmetall-Chelatverbindung trägt, die aus einer Nichtedelmetallverbindung aus der 6. oder 8. Nebengruppe des Periodensystems der Elemente und einem Chelator nach Anspruch 1 gebildet ist.

3. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß der Trägerkatalysator zusätzlich Nichtedelmetallverbindungen aus der 1. bis 3. Hauptgruppe oder der 4. bis 6. oder der 8. Nebengruppe des Periodensystems der Elemente als Promotoren enthält.

35 4. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 - 3, dadurch gekennzeichnet, daß der Trägerkatalysator ein anorganisches oxidisches Trägermaterial oder einen Aktivkohleträger enthält.

5. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 - 4, dadurch gekennzeichnet, daß der Trägerkatalysator zusammen 0,01 bis 50 Gew%, vorzugsweise 0,1 bis 20 Gew%, Chelatverbindungen und ggf. Nichtedelmetallverbindungen enthält.

40 6. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 - 5, dadurch gekennzeichnet, daß der Trägerkatalysator in einer Korngröße von 1 bis 20 mm eingesetzt wird.



European Patent  
Office

# EUROPEAN SEARCH REPORT

Application number

DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT			EP 89105112.0
Category	Citation of document with indication, where appropriate, of relevant passages	Relevant to claim	CLASSIFICATION OF THE APPLICATION (Int. Cl. 4)
A  D, A	<u>EP - A1 - 0 203 286</u> (HOECHST) * Ansprüche * & DE-A1-3 511 050  -----	1-6	C 07 C 53/12 C 07 C 51/54
			TECHNICAL FIELDS SEARCHED (Int. Cl. 4)
			C 07 C 51/00 C 07 C 53/00
The present search report has been drawn up for all claims			
Place of search <b>WIEN</b>		Date of completion of the search <b>26-06-1989</b>	Examiner <b>HOFBAUER</b>
<b>CATEGORY OF CITED DOCUMENTS</b>			
X : particularly relevant if taken alone Y : particularly relevant if combined with another document of the same category A : technological background O : non-written disclosure P : intermediate document		T : theory or principle underlying the invention E : earlier patent document, but published on, or after the filing date D : document cited in the application L : document cited for other reasons  & : member of the same patent family, corresponding document	

EPO Form 1503, 03/82

Best Available Copy